

Neue Untersuchungen über 3-Pyrazolidinone, ihre Azomethinimine und deren [3+2]-Cycloadditionsprodukte mit Arylisocyanaten

Perner, Monika
Zinner, Gewalt

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 37, 1985,
S.141-163



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

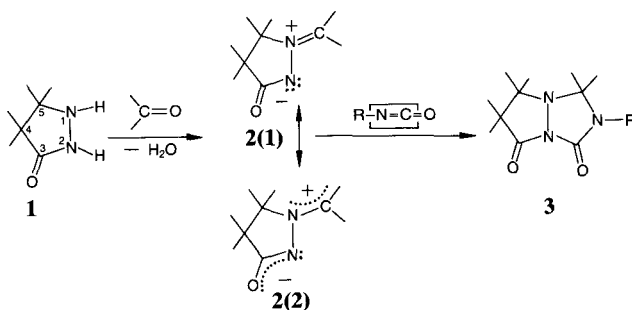
Neue Untersuchungen über 3-Pyrazolidinone, ihre Azomethinimine und deren [3+2]-Cycloadditionsprodukte mit Arylisocyanaten

Von **Monika Perner** und **Gerwalt Zinner***

(Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität,
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig)

(Eingegangen am 15. 11. 1985)

In der Reihe cyclischer Hydrazid-Derivate sind fünfringgliedrige 3-Pyrazolidinone **1** seit längerem bekannt (1). Sie finden zunehmendes Interesse als Edukte zur Darstellung „mesomeriestabilisierter“ (2) Azomethinimine des Typs **2** (3) [systematisch: 1-[(subst.) Methylene]-3-oxo-pyrazolidinium-hydroxid Innersalze (4)] und deren 1,3-dipolarer [3+2]-Cycloadditionen mit Dipolarophilen, von denen wir hier nur auf Arylisocyanate als Prototyp der Heteroallene (5) eingehen, mit denen Bicyclen des Typs **3** gebildet werden.



Unsere hier dargelegten Untersuchungen erstrecken sich vorwiegend auf protonenresonanzspektroskopische Beschreibungen; in präparativer Hinsicht wurden die Synthesen zahlreicher neuer Innersalze **2** durchgeführt, sowie Versuche, den nur wenigen bisher bekannten Beispielen für ihre Cycloaddition mit Isocyanaten zu **3** (6) weitere hinzuzufügen.

*) Dem Gedenken an Herrn Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. *Friedrich von Bruchhausen*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1. September 1944, dessen Geburtstag (25. September 1886) sich zum hundertsten Male und Todestag (3. Februar 1966) zum zwanzigsten Male jähren.

1. Ausgangsstoffe **1**

A: 3-Pyrazolidinon; **B:** 4-Methyl-; **C:** 5-Methyl-; **D:** 5-Phenyl-; **E:** 5,5-Dimethyl-.

Die IR-Spektren (KBr) weisen, ohne wesentliche Beeinflussung durch die Substitution, die für 5-ringgliedrige Lactame charakteristische Bande bei 1680 bis 1710 cm^{-1} auf.

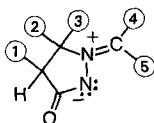
In den ^1H -NMR-Spektren (DMSO-d_6) treten die Resonanzsignale (δ -Werte in ppm) wie folgt auf: In **E** für die beiden C-4-Protonen bei 2,16 (s) und für die Protonen beider Methyl-Gruppen bei 1,20 (s). In **A** (als Hydrochlorid) für je beide C-4- und C-5-Protonen als Triplets ($J = 8 \text{ Hz}$) bei 2,64 bzw. 3,72. In den Spektren von **B, C, D** lassen sich deutlich die ABX-Systeme erkennen, die durch die (aufgrund des jeweils benachbarten Chiralitätszentrums bestehende) Nichtäquivalenz der (H_2C)-Protonen bedingt werden. Sie wurden nach der Methode der effektiven Larmorfrequenz (7) berechnet und sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

Tabelle 1: ABX-Systeme der 3 Pyrazolidinone **1B, C, D** in DMSO-d_6 , berechnet nach der Methode der effektiven Larmorfrequenz (7).

1	δ_A ppm	δ_B ppm	δ_X ppm	J_{AB} Hz	J_{AX} Hz	J_{BX} Hz
B	2,76	3,44	2,51	10,6	10,2	7,6
C	1,98	2,37	3,57	16,0	8,6	7,3
D	2,37	2,74	4,58	15,6	7,6	7,4

2. Azomethinimine **2** der 3-Pyrazolidinone **1**

Die Herstellung erfolgte, wie im experimentellen Teil beschrieben, durch Umsetzung von **1** mit Carbonylverbindungen. Nachfolgend aufgeführte Derivate wurden in die Untersuchungen einbezogen; für die Tabellierung dient folgendes Substitutionsmuster:

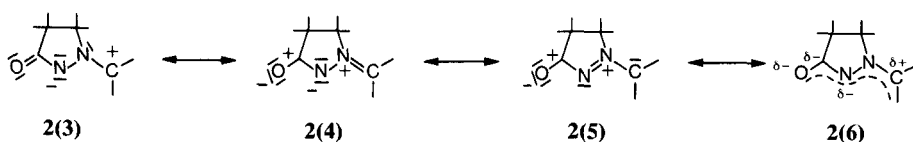


	①	②	③
A	H	H	H
B	Methyl	H	H
C	H	Methyl	H
D	H	Phenyl	H
E	H	Methyl	Methyl

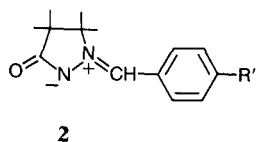
innerhalb der Gruppen A bis E		
	④	⑤
1a	H	Phenyl
1b	H	4-Nitrophenyl
1c	H	4-Methoxyphenyl
1d	H	4-Chlorphenyl
1e	H	4-Fluorphenyl
1f	H	2,4-Dimethoxyphenyl
1g	H	3-Chlorphenyl
2	H	2-Furyl
3	H	2-Thienyl
4	Methyl	Methyl
5	Methyl	Carboxyethyl

Aus der Gruppe **2A** die Derivate **1a⁺** **1b⁺** **1c⁺** **3**;
 aus der Gruppe **2B** die Derivate **1a⁺** **1b** **1c** **1e** **2** **3**;
 aus der Gruppe **2C** die Derivate **1a⁺** **1b** **1d** **1e** **1f** **1g** **3**;
 aus der Gruppe **2D** die Derivate **1a⁺** **1b** **1d⁺⁺** **1g⁺⁺** **2⁺⁺** **3** **4⁺** **5**;
 aus der Gruppe **2E** die Derivate **1a⁺** **1d⁺**.

Im Hinblick auf das chemische Reaktionsverhalten und die spektroskopischen Eigenschaften der Azomethinimine **2** sei auf die verschiedenen mesomeren Grenzformen hingewiesen, außer den schon angegebenen **2(1)** und **2(2)** auch **2(3)**, die multipolaren Strukturen **2(4)**, **2(5)** und die „polymethinartige“ Elektronenstruktur **2(6)** (9) (10) (11) (12):



Zu deren Klärung liegen bereits umfangreiche Arbeiten aus letzter Zeit vor; wichtige Hinweise lieferten IR-, ¹H-NMR und ¹³C-NMR-spektroskopische Methoden (10) (12) (13) (14) und quantenchemische Untersuchungen (11). Ausgehend von der mesomeriestabilisierenden Wirkung der Carbonyl-Funktion in **2** interpretierten Dorn und Otto (2) (6) (15) die IR-Spektren derart, daß Banden zwischen 1600 und 1613 cm⁻¹ der (C=O)-Valenzschwingung und solche von 1648 bis 1687 cm⁻¹ der semicyclischen (C=N)-Valenzschwingung zugeordnet wurden. Neuere IR-Untersuchungen widerlegen jedoch diese Aussagen, gestützt auf Röntgenstrukturanalysen (Lit. (9), dort (5)) und Vergleich der (C=O)-Bindungslängen von Azomethiniminen **2** mit verwandten Verbindungen (9). Unter Berücksichtigung dieser neuen Befunde wurde die Auswertung von uns vorgenommen, dabei sind die Absorptionen zwischen 1655 und 1690 cm⁻¹ der Carbonylschwingung und diejenigen von 1580 bis 1605 cm⁻¹ der (C=N)-Schwingung zugeordnet worden. Auch war es möglich, die von Siegmund et al. (10) beobachtete Substitutionsabhängigkeit der (C=O)-Valenzschwingung bei den mit (substituiertem) Benzaldehyd gebildeten Derivaten zu bestätigen: mit sinkender Elektrophilie des Substituenten R' nimmt die Wellenzahl für die Carbonylbande ab:



	ν (C=O) [cm ⁻¹]				
R'	2A	2B	2C	2D	2E
NO ₂	1678	1678	1674	1690	
Cl			1665	1687	1662
H	1670	1668	1665	1672	1655
OCH ₃	1668	1658			

⁺ bereits bekannt (Angaben im experimentellen Teil);

⁺⁺ in (8) mit offenkettiger Form angenommen; die jetzt erhaltenen Substanzen **2D-1g** und **2D-2** zeigen davon abweichende Schmelzpunkte.

Zu erklären ist die Lage der (C=O)-Valenzschwingung nur mit einem hohen Anteil mesomerer Grenzstrukturen, worin die Carbonyl-Gruppe dipolaren Charakter besitzt: das O-Atom trägt als Elektronenakzeptor zur mesomeriestabilisierenden Wirkung bei. Die multipolaren Grenzstrukturen bringen den von Kulpe (9) als „polymethinisch“ bezeichneten Charakter zum Ausdruck.

Wie schon bei den Pyrazolidinon-Grundkörpern **1** erwähnt wurde, ist auch für das Erscheinungsbild der Azomethinimine **2** in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Substitution an den C-Atomen 4 und 5 von entscheidender Bedeutung: Die vom unsubstituierten Ring abgeleiteten N,N-Betaine **2A** weisen für die Methylenprotonen an C-4 und C-5 ein A_2B_2 -System mit einer Kopplungskonstanten von 8 Hz auf (6b) (13) mit Resonanzsignalen von 2,57 bis 2,68 ppm (für 4-H) und von 4,50 bis 4,73 ppm (für 5-H). Im Vergleich zu der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen des Grundkörpers **1A** treten die C-5-ständigen Protonen von **2A**, bedingt durch die Positivierung des benachbarten N-Atoms, um 0,8 bis 1,0 ppm in tieferem Feld in Resonanz (16). Die stärkste Entschirmung der C-5-ständigen Methylenprotonen ist bei **2A-1b** durch die 4-Nitrophenylmethylen-Gruppe zu beobachten. – Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der an C-4 oder C-5 substituierten Azomethinimine **2B, 2C, 2D** weisen, wie die Grundkörper **1B, 1C, 1D** für die Protonen des 3-Pyrazolidinon-Ringes eine Aufspaltung der Resonanzsignale in ein ABX-System auf, mit geminalen Kopplungskonstanten von 16 Hz für die 4-H-Protonen bei **2C, 2D** und 13 Hz für die C-5-Protonen in **2B**. Aus den vicinalen Kopplungs-

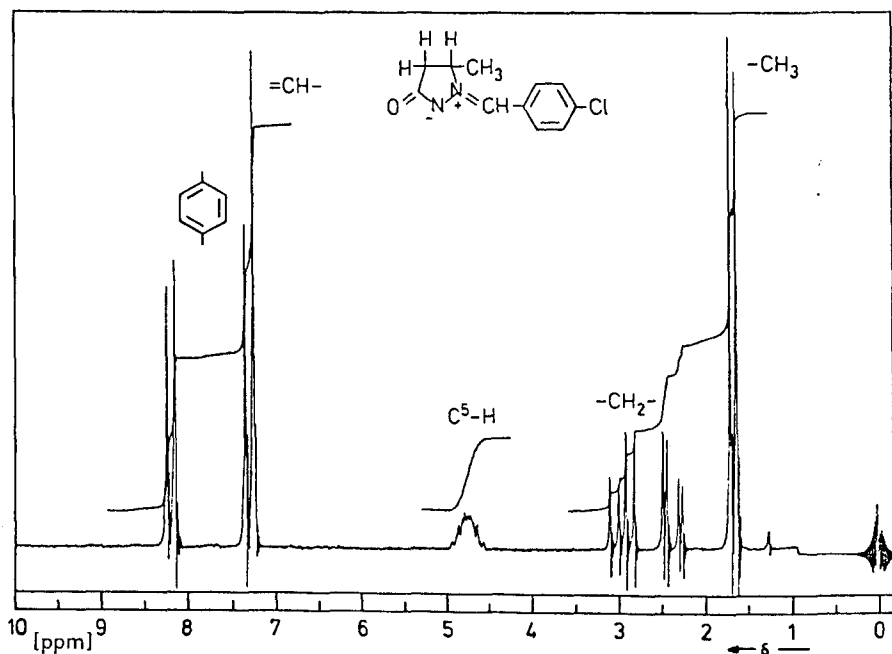
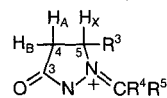


Abb. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2C-1d** (in CDCl_3)

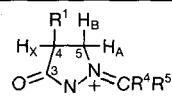
konstanten J_{AX} und J_{BX} sind Rückschlüsse auf die chemische Struktur der N,N-Betaine **2B, 2C, 2D** möglich. Ausgehend davon, daß in olefinischen Systemen die Kopplungskonstante trans-ständiger Protonen größer als die von cis-ständigen ist (7), kann gefolgert werden, daß in den Azomethinimininen **2B, 2C, 2D** die Protonen H_A und H_X cis-ständig, H_B und H_X trans-ständig sind, wobei in **2C, 2D** die Protonen H_A und H_B an C-4 und das X-Proton an C-5, in **2B** die A- und B-Protonen in 5-Position und das X-Proton an C-4 des Pyrazolidinon-Körpers stehen. Die chemische Verschiebung des X-Teils in einem ABX-System hängt von der Elektronegativität der Nachbaratome ab. Bei den an C-5 substituierten Derivaten **2C, 2D** tritt das 5-H-Proton, bedingt durch die Nachbarstellung zum Ring-N, bei tieferem Feld in Resonanz als der AB-Teil (siehe Abbildung 1); ist das X-Proton dagegen der Carbonylfunktion benachbart wie in **2B**, so liegen die Resonanzsignale des X-Teils in höherem Feld als der AB-Teil (Abbildung 2).

Tabelle 2: ABX-Systeme der Azomethinimine **2C** und **2D** in $CDCl_3$ bzw. (+) DMSO- d_6 , berechnet nach (7).

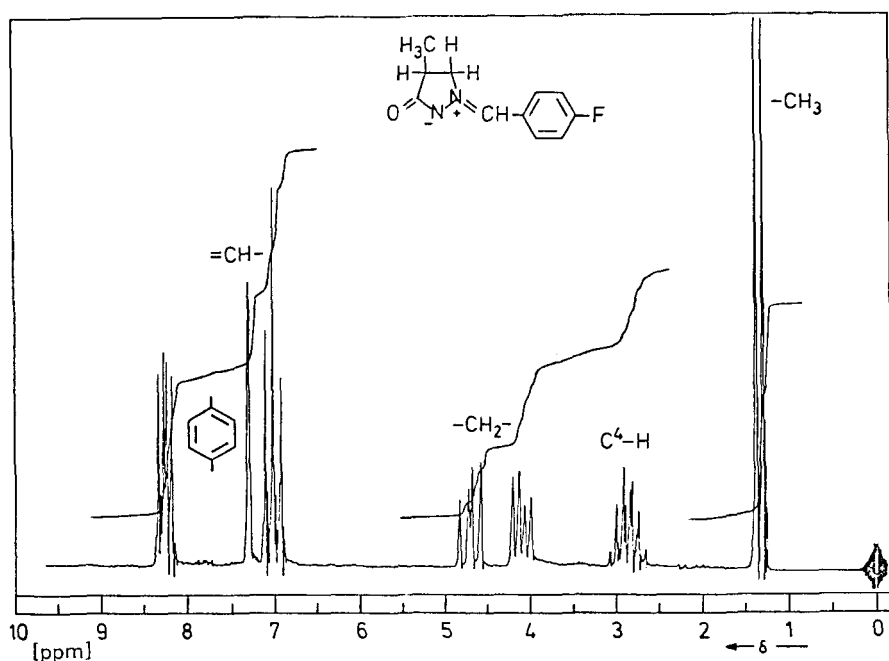


	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
2C-1a	2,40	2,97	4,79	16,7	4,2	9,3
2C-1b +	2,36	2,93	4,93	16,4	4,1	8,8
2C-1d	2,27	2,85	4,80	16,1	4,2	9,3
2C-1e +	2,31	2,91	4,89	16,6	4,5	9,3
2C-1f	2,39	2,97	4,66	16,4	4,1	8,8
2C-1g +	2,31	2,90	4,91	16,6	4,4	9,1
2C-3 +	2,32	2,90	4,77	16,1	4,8	8,4
2D-1a	2,77	3,24	5,70	16,5	5,3	9,7
2D-1b	2,93	3,35	5,64	16,9	5,4	9,6
2D-1d	2,82	3,27	5,65	16,9	5,4	9,6
2D-1g	2,84	3,28	5,60	16,4	5,7	9,3
2D-2	2,88	3,32	5,60	16,5	6,1	9,5
2D-3	2,92	3,33	5,55	16,9	5,8	9,5
2D-4	2,64	3,42	5,80	16,3	2,7	9,9

Tabelle 3: ABX-Systeme der Azomethinimine **2B** in $CDCl_3$ bzw. (+) DMSO- d_6 , berechnet nach (7).

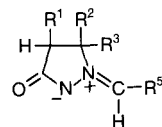


	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
2B-1a	4,15	4,74	2,88	13,1	6,8	9,4
2B-1b +	4,38	4,92	2,87	13,9	7,1	9,4
2B-1c	4,10	4,70	2,88	13,1	6,7	9,5
2B-1e +	4,27	4,83	2,81	13,9	6,7	9,8
2B-2	4,10	4,68	2,97	12,9	6,9	9,6
2B-3 +	4,20	4,77	2,85	13,3	7,5	9,6

Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von **2B-1e** (in CDCl_3)

Die $\underline{\text{C}}$ -5-disubstituierten Derivate **2E** liefern weniger komplexe ^1H -NMR-Spektren: die Protonen der beiden Methylgruppen wie auch die beiden $\underline{\text{C}}$ -4-Protonen treten jeweils als Singulett bei im Vergleich zum Grundkörper **1E** (17) (18) wenig geänderter Frequenz in Resonanz.

In den ^1H -NMR-Spektren des Verbindungstyps **2** tritt als charakteristisches Merkmal der von Aldehyden abgeleiteten Stoffe das Resonanzsignal des Methinprotons ($=\text{CH}-$) auf, wobei dessen chemische Verschiebung stark von der Substitution der Aldehydkomponente abhängig ist. Die Derivate **2A-3**, **2B-3** und **2C-3** mit der 2-Thienylmethyl-Substitution an $\underline{\text{N}}$ -1 weisen dafür die größte Tieffeldverschiebung auf; die 4-Nitrophenyl-Gruppe verursacht eine weniger starke Entschirmung, und in noch höherer



^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ -Werte für ($=\text{CH}$)

R^5/Typ :	2A	2B	2C
2-Thienyl-	8,19	8,20	8,14
4-Nitrophenyl-	7,91	7,91	7,89
Phenyl-	7,65	7,63	7,73
4-Methoxyphenyl-	7,59	7,59	

rem Feld erscheint das betreffende Signal in der 4-Methoxyphenyl-methylen-Verbindung.

Zur weiteren Klärung der Molekül- und Elektronenstruktur der Azomethinimine **2** wurden ^{13}C -NMR-Untersuchungen herangezogen (11) (14), die aufgrund der chemischen Verschiebung für den Azomethin-Kohlenstoff $\underline{\text{C}}-\alpha$ eine positive Ladung an diesem $\underline{\text{C}}$ -Atom ausschlossen. Der Wert sei eher vergleichbar dem leicht negativen Kohlenstoff im Benzol bei 128,5 ppm (19) (20). Es zeigt sich auch eine gewisse Abhängigkeit von der Substitution, die sich darüberhinaus bis auf das Resonanzsignal des Carbonyl- $\underline{\text{C}}$ -Atoms auswirkt, das aber wesentlich von der verschiedenartigen Substitution des Pyrazolidinon-Grundkörpers **1** beeinflusst wird.

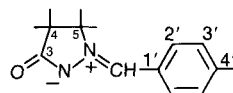
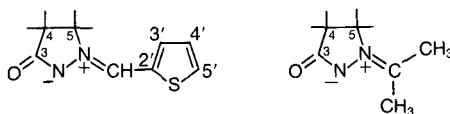


Tabelle 4: ^{13}C -NMR-Daten der Azomethinimine **2**, δ -Werte (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$

	2A-1a	2A-1c	2B-1a	2B-1b	2B-1c	2B-1e	2C-1a	2C-1e	2E-1a
$\underline{\text{C}}-3$	184,24	184,48	186,82	187,61	186,34	186,78	182,54	182,66	180,74
$\underline{\text{C}}-4$	29,12	30,13	34,71	34,49	34,94	34,73	36,99	37,04	43,93
$\underline{\text{C}}-5$	57,31	57,45	64,03	64,84	63,46	63,92	65,42	65,40	73,43
$\underline{\text{C}}-\alpha$	131,68	132,73	131,83	135,44	132,14	130,76	131,18	130,33	130,18
$\underline{\text{C}}-1'$	129,86	123,48	129,81	128,69	122,66	126,62	129,98	126,78	129,44
$\underline{\text{C}}-2'$	130,73	133,76	130,81	131,35	133,10	133,48	130,86	131,99	131,00
$\underline{\text{C}}-3'$	128,54	115,00	128,51	123,63	114,13	115,73	128,47	115,70	128,37
$\underline{\text{C}}-4'$	130,81	161,52	130,87	147,27	161,28	162,97	130,90	163,05	130,94

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Daten der Azomethinimine **2**, δ -Werte (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$.

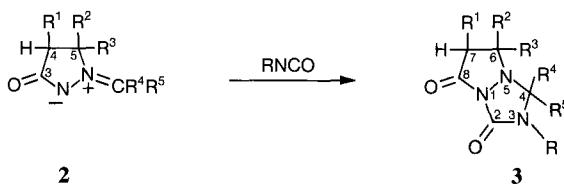


	2A-3	2B-3	2C-3		2D-4
$\underline{\text{C}}-3$	182,53	185,12	180,86		179,27
$\underline{\text{C}}-4$	30,32	35,98	38,16		41,80
$\underline{\text{C}}-5$	54,89	61,59	62,94		67,26
$\underline{\text{C}}-\alpha$	133,12	133,29	133,42		
$\underline{\text{C}}-3' +$	134,65	134,78	134,83		
$\underline{\text{C}}-2'$	132,28	132,14	132,46		
$\underline{\text{C}}-4'$	126,68	126,80	126,11		
$\underline{\text{C}}-5'$	127,53	127,51	127,52		

+ nicht sicher zugeordnet

3. Produkte der 1,3-dipolaren Cycloaddition von **2** mit Isocyanaten

Im Rahmen der Untersuchungen von Dorn und Otto (6) über Ringschlußreaktionen der Azomethinimine **2** mit Dipolarophilen wurden bereits einige Cycloaddukte **3** aus den C-4 und C-5 unsubstituierten Derivaten mit Phenylisocyanat beschrieben. Für unsere neuen Untersuchungen haben wir die im folgenden aufgeführten 14 Verbindungen dieser Reihe der 1,3,5-Triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dione (zur Nomenklatur siehe (21)) hergestellt:



	Edukt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R (Isocyanat)
3a	2A-1a	H	H	H	H	Phenyl	Phenyl
3b	2A-1a	H	H	H	H	Phenyl	3,4-Dichlorphenyl
3c*)	2B-1a	Methyl	H	H	H	Phenyl	Phenyl
3d*)	2B-1e	Methyl	H	H	H	4-Fluorphenyl	Phenyl
3e*)	2B-2	Methyl	H	H	H	2-Furyl	Phenyl
3f*)	2C-1a	H	H	Methyl	H	Phenyl	Phenyl
3g	2C-1a	H	H	Methyl	H	Phenyl	2-Cyanophenyl
3h*)	2D-1a	H	H	Phenyl	H	Phenyl	3-Chlorphenyl
3i*)	2D-1a	H	H	Phenyl	H	Phenyl	4-Chlorphenyl
3j	2D-1a	H	H	Phenyl	H	Phenyl	2-Cyanophenyl
3k*)	2D-1a	H	H	Phenyl	H	Phenyl	3-Trifluormethylphenyl
3l	2D-4	H	H	Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl
3m	2E-1a	H	Methyl	Methyl	H	Phenyl	Phenyl
3n	2E-1d	H	Methyl	Methyl	H	4-Chlorphenyl	Phenyl

*) : als Diastereomerengemisch

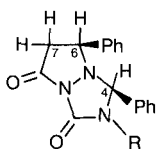
Mit aliphatischen Isocyanaten sind bislang keine Cycloaddukte beschrieben und auch von uns nicht isoliert worden (mit Methyl-, Cyclohexyl-, 2-Chlorethylisocyanat). Bei Anwendung aromatischer Isocyanate sind Reaktionsunterschiede erkennbar, die auf die jeweilige Substitution an C-4 zurückführbar sind. So ließ sich beobachten, daß eine derartige Substitution in **2** mit einer 2-Thienyl-, 4-Nitrophenyl-, 4-Methoxyphenyl- und 2,4-Dimethoxyphenyl-Gruppe die Cycloaddition mit Phenylisocyanat und dem reaktiveren 3-Chlorphenylisocyanat zu verhindern scheint. Bezüglich der 4-Nitrophenyl-Gruppe bietet sich die Erklärung an, daß die durch sie bewirkte Verringerung der Elektronendichte an N-2 einen elektrophilen Angriff durch den Isocyanatkohlenstoff nicht mehr erlaubt. Dieser Effekt zeigt sich auch in der Änderung der chemischen Verschiebung des Methinprotons an C-α in den ¹H-NMR-Spektren (siehe dort). Die an C-6 oder C-7 monosubstituierten Bicyclen **3** fielen großenteils als Diastereomeren-

gemische an (in der vorausgehenden Tabelle mit *) gekennzeichnet), ausgenommen **3g** und **3j**, deren Konfiguration durch die 2-Cyanophenylgruppe festgelegt zu sein scheint, und **3l**, das an C-4 nicht chiral ist. Die Diastereomeren-Gemische von **3h** und **3k** ließen sich säulenchromatographisch trennen, worauf wir noch zurückkommen werden.

Charakteristisch für die IR-Spektren von **3** sind die beiden Banden der Carbonylschwingungen: Die mit hoher Intensität auftretende Absorption zwischen 1760 und 1790 cm^{-1} wird von der (C=O)-Valenzschwingung der cyclischen Harnstoffkomponente hervorgerufen, die in einfachen Fünfringen um 1720 cm^{-1} liegt, hier aber durch die zweite Acylierung des N-1 erheblich zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Diese weitere Acylierung bildet selbst eine Lactamfunktion aus und bewirkt eine wesentlich schwächere Bande zwischen 1690 und 1710 cm^{-1} , also ebenso nach höheren Wellenzahlen verschoben. Beide sind vergleichbar mit Carbonylabsorptionen von Imiden, die zwischen 1700 und 1770 cm^{-1} auftreten.

Zur Strukturzuordnung der Diastereomeren wurden die verschiedenen sterischen Möglichkeiten der C-4- und C-6-Chiralitäten anhand eines Kalottenmodells (Stuart-Briegleb) nachvollzogen und mit den spektroskopischen Daten verglichen. Eine α -ständige Anordnung beider Phenylgruppen an C-4 und C-6 in **3h** und **3k** für das cis-Isomer erschien aufgrund der gegenseitigen Behinderung wenig wahrscheinlich.

IR-spektroskopische Daten (KBr) für die (C=O)-Absorption von:



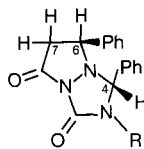
cis-Diastereomer

1790 und 1690 cm^{-1}

1765 und 1692 cm^{-1}

3h

3k



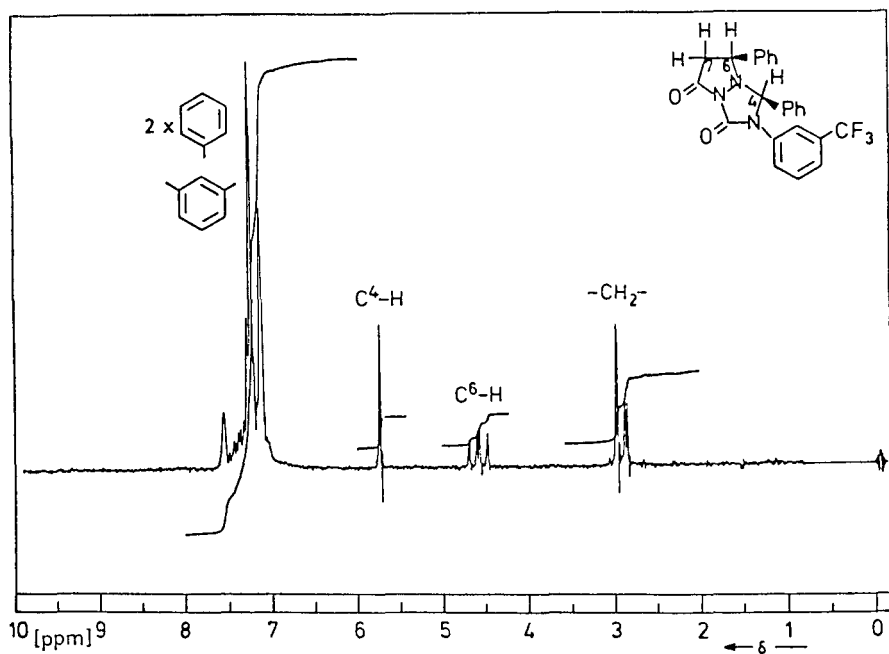
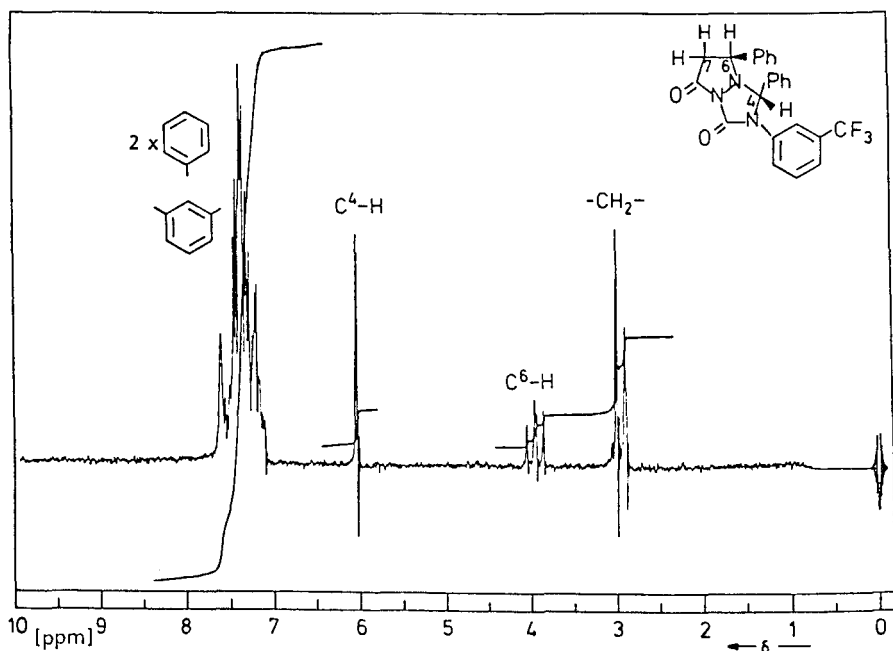
trans-Diastereomer

1783 und 1702 cm^{-1}

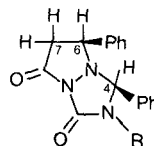
1780 und 1702 cm^{-1}

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bicyclen **3** sind gegenüber denen der Azomethinimine **2** deutlich verändert. Sowohl die ABX-Systeme (in **2b**, **2c**, **2d**) als auch das A_2B_2 -System (in **2a**) sind nach Eintritt der Cycloaddition zu **3** nicht mehr zu erkennen. Bei **3a** bis **3g** treten die Signale der C-6- und C-7-ständigen Protonen als Multipletts zwischen 2,6 und 3,9 ppm auf; bei **3m** und **3n** besteht für die Protonen der ($\text{H}_2\text{C}(7)$)-Gruppe keine chemische Äquivalenz, sie spalten in ein AB-System ($J = 16$ Hz) auf. Bei **3h** bis **3l** (aus den Azomethiniminen **2d**) ist die geminale Kopplung der C-7-ständigen Methylenprotonen nicht mehr wirksam, so daß sie als Dublett und das benachbarte Methinproton an C-6 als Doppeldublett (J zwischen 8 und 11 Hz) erscheinen.

Das Methinprotonensignal an C-4 bildet bei **3a**, **3b**, **3g**, **3j**, **3m** und **3n** erwartungsgemäß ein Singulett, in den Diastereomeregemischen **3c**, **3d**, **3e**, **3f**, **3h**, **3i** und **3k** erscheinen dagegen zwei Signale, ebenso für die C-6- und C-7-ständigen Protonen. Für die jeweiligen cis- und trans-Isomeren ist die Signalverschiebung für 7-H nur gering, für 4-H und 6-H jedoch deutlich von der Konfiguration beeinflusst (siehe Abb. 3 und 4 für

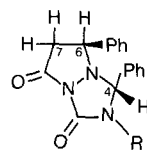
Abb. 3: 1H -NMR-Spektrum von cis-3k in $CDCl_3$ Abb. 4: 1H -NMR-Spektrum von trans-3k in $CDCl_3$

cis- und trans-**3k**): 4-H wird durch die geminale Phenylgruppe entschirmt, wobei dieser Effekt in den cis-Isomeren durch die freie Drehbarkeit (der Phenylgruppe) etwas abgeschwächt wird und das Resonanzsignal gegenüber den trans-Isomeren in höherem Feld auftritt. 6-H befindet sich in den trans-Isomeren oberhalb der Ringebene der C-4-Phenylgruppe, wird dadurch relativ stärker abgeschirmt und erscheint in höherem Feld als bei den cis-Isomeren.



Spektroskopische Daten der cis-Diastereoisomeren **3h,3k**

	δ C (7) H ₂ ppm	δ C (6) H ppm	δ C (4) H ppm	δ Aromaten-H ppm	IR (C=O) cm ⁻¹
3h	d 2,98	dd 4,61	s 5,73	m 7,02 bis 7,43	1790/1690
3k	d 2,99	dd 4,66	s 5,80	m 7,13 bis 7,62	1765/1692



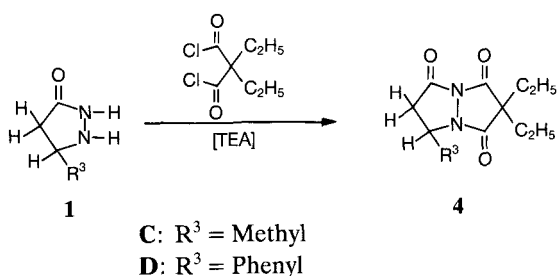
Spektroskopische Daten der trans-Diastereoisomeren **3h,3k**

	δ C (7) H ₂ ppm	δ C (6) H ppm	δ C (4) H ppm	δ Aromaten-H ppm	IR (C=O) cm ⁻¹
3h	d 2,95	dd 3,91	s 6,00	m 7,03 bis 7,46	1783/1702
3k	d 2,98	dd 3,97	s 6,04	m 7,10 bis 7,62	1780/1702

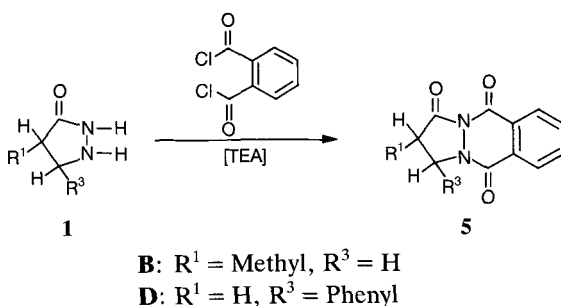
Die durch Säulenchromatographie getrennten Diastereomeren lassen sich auch anhand ihrer Schmelzpunkte charakterisieren, die cis-Isomeren schmelzen um 4 bis 6°C höher als die trans-Isomeren. Die Schmelzpunkte der nicht getrennten Diastereomerenmischungen **3c,3d,3e,3f,3i** liegen als typische Mischschmelzpunkte entsprechend tiefer.

4. Acylierungsreaktionen von 3-Pyrazolidinonen (**1**) mit bifunktionellen Carbonsäurederivaten

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Ausführungen war es interessant, protonenresonanzspektroskopische Daten auch von den durch cyclische 1,2-Acylierung entstehenden Produkten aus 3-Pyrazolidinonen zu erhalten. So wurden jeweils die 5-Methyl- (**1c**) und die 5-Phenyl-Verbindung (**1d**), die ja beide in 4,5-Stellung ein ABX-System ausbilden, mit Diethylmalonsäuredichlorid zu den Derivaten **4c** und **4d** des schon von Zinner und Böse (23) bearbeiteten bicyclischen Systems der 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan-2,4,6-trione umgesetzt.



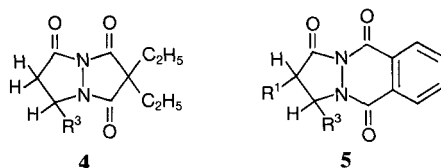
Weiterhin führten wir Umsetzungen von **1D** und dem 4-Methyl-Derivat **1B** mit Phthalsäuredichlorid zu den Derivaten **5B** und **5D** des tricyclischen Systems der Pyrazolo[1,2-b]phthalazin-1,5,10-trione durch.



Die IR-Spektren weisen als charakteristisches Merkmal drei Banden im Bereich der Carbonylschwingungen auf: bei den Derivaten **4** von 1710 bis 1800 cm⁻¹, und bei **5** von 1640 bis 1795 cm⁻¹.

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen im Gegensatz zu den Bicyclen **3** für die Methin- und Methylenprotonen des Pyrazolidinon-Grundkörpers ABX-Systeme auf, die aufgrund ihres Erscheinungsbildes und ihrer Kopplungskonstanten mit den bereits vorstehend erörterten ABX-Systemen von **1** und **2** in gutem Einklang stehen:

Tabelle 6: ABX-Systeme der Bicyclen **4** und **5** in DMSO-d₆ bzw. (+) CDCl₃, berechnet nach (7)



	R ¹	R ³	δ _A ppm	δ _B ppm	δ _X ppm	J _{AB} Hz	J _{AX} Hz	J _{BX} Hz
4D	H	C ₆ H ₅	3,05	3,66	5,52	18,0	6,7	9,8
4C	H	CH ₃	2,81	3,31	4,49	17,3	5,9	8,9
5D	H	C ₆ H ₅	2,87	3,68	5,90	17,7	3,3	10,8
5B +	CH ₃	H	3,76	4,65	3,19	11,8	8,7	9,6

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Linström-Block, unkorrigiert.

C,H,N,S: C-H-N-O-Elemental Analyzer, Modell 1102, 1104 und 1106 von Carlo Erba.

Cl: nach Schöniger-Aufschluß argentometrisch.

IR-Spektren: Spektralphotometer Pye Unicam SP 3–100 und SP 3–200.

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Tetramethylsilan als innerer Standard. Nachweis von O-H und N-H durch H/D-Tausch mit D₂O.

¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM-300 und WM-400 in der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung GBF Braunschweig-Stöckheim; wir danken Herrn Doz. Dr. L. Ernst und Herrn Dr. V. Wray.

Massenspektren: Varian MAT CH-7 im Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig; wir danken Herrn Dr. H. M. Schiebel und Frau D. Döring (Inst. f. Anorg. Chemie).

3-Pyrazolidinon (1A) nach Lit. (24) als Hydrochlorid in 70% Ausbeute; Schmp. 196–200°C. – IR (KBr) 1705 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 2,64 (t, J = 8 Hz, C(4)H₂); 3,72 (t, J = 8 Hz, C(5)H₂).

4-Methylpyrazolidin-3-on (1B) nach Lit. (25) in 72% Ausbeute; Sdp. 115–120°C (106 Pa). – IR (Film) 1680 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,04 (d, J = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 1; 5,00 (b, NH); 8,97 (b, NH).

5-Methylpyrazolidin-3-on (1C) nach Lit. (26) in 56% Ausbeute; Sdp. 128–130°C (266 Pa). – IR (Film) 1680 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,15 (d, J = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 1; 5,01 (b, NH); 8,97 (b, NH).

5-Phenylpyrazolidin-3-on (1D) nach Lit. (27) in 38% Ausbeute; Schmp. (Ethanol) 98°C. – IR (KBr) 1710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 1; 5,56 (b, NH); 7,24 ... 7,43 (m, 5 Aromaten-H); 9,17 (s, NH). – ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 39,14 (t, C-4); 60,02 (d, C-5); 124,68 ... 140,76 (Aromaten-C); 175,14 (s, C=O). – C₉H₁₀N₂O (162,19) Ber. C 66,64 H 6,21 N 17,28 Gef. C 66,62 H 6,36 N 17,15.

5,5-Dimethylpyrazolidin-3-on (1E) nach Lit. (26) in 63% Ausbeute; Sdp. 115°C (53 Pa). – IR (Film) 1685 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,20 (s, 2 CH₃); 2,16 (s, CH₂).

1-Phenylmethylen-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2A-1a) aus je 10 mmol 1A-HCl, KHCO₃ (in Wasser) und Benzaldehyd bei Raumtemperatur. Ausbeute 66%; Schmp. (Ethanol) 206–207°C. – (Lit. (6b) 205–208°C). – IR (KBr) 1670, 1650, 1588 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 2,57 (t, J = 8 Hz, C(4)H₂); 4,57 (t, J = 8 Hz, C(5)H₂); 7,49 ... 7,58 (m, 3 Aromaten-H); 7,65 (s, N=CH); 8,23 ... 8,34 (m, 2 Aromaten-H). – ¹³C-NMR (DMSO-d₆) siehe Tabelle 4. – C₁₀H₁₀N₂O (174,20) Ber. C 68,94 H 5,79 N 16,06 Gef. C 68,58 H 5,80 N 16,46.

1-(4-Nitrophenylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2A-1b) aus je 10 mmol **1A-HCl**, KHCO_3 (in Wasser) und 4-Nitrobenzaldehyd (in Ethanol). Ausbeute 40%; Schmp. (Ethanol) 210–212°C (Lit. (28) 210–215°C). – IR (KBr) 1678, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,67 (t, $J = 8$ Hz, C(4)H_2); 4,73 (t, $J = 8$ Hz, C(5)H_2); 7,91 (s, N=CH); 8,57 (q, $J = 9$ Hz, 4 Aromaten-H). – $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ (219,20) Ber. C 54,79 H 4,14 N 19,17 Gef. C 54,59 H 4,02 N 18,72.

1-(4-Methoxyphenylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2A-1c) aus je 10 mmol **1A-HCl**, KHCO_3 (in Wasser) und 4-Methoxybenzaldehyd. Ausbeute 71%; Schmp. (Ethanol) 174–178°C (Lit. (6b) 187–189°C). – IR (KBr) 1668, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,57 (t, $J = 8$ Hz, C(4)H_2); 3,86 (s, OCH_3); 4,50 (t, $J = 8$ Hz, C(5)H_2); 7,10 (d, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H); 7,59 (s, N=CH); 9,28 (d, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 56,15 (q, OCH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (204,23) Ber. C 64,69 H 5,92 N 13,72 Gef. C 64,75 H 5,85 N 13,18.

1-(2-Thienylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2A-3) aus je 10 mmol **1A-HCl**, KHCO_3 (in Wasser) und 2-Thiophencarbaldehyd bei Raumtemperatur. Ausbeute 67%; Zers.-Schmp. (Ethanol) 239°C. – IR (KBr) 1658, 1595 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,68 (t, $J = 8$ Hz, C(4)H_2); 4,59 (t, $J = 8$ Hz, C(5)H_2); 7,28 ... 7,40 (m, Thiophen-3-H); 7,81 (d, $J = 3,5$ Hz, Thiophen-4-H); 8,09 (d, $J = 3,5$ Hz, Thiophen-5-H); 8,19 (s, N=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) siehe Tabelle 5. – $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ (180,23) Ber. C 53,31 H 4,47 N 15,55 S 17,79 Gef. C 52,87 H 4,41 N 15,50 S 17,60.

4-Methyl-1-phenylmethyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2B-1a) aus je 10 mmol **1B** und Benzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 80%; Schmp. (Ethanol) 146–147°C (Lit. (6a) 139–141°C). – IR (KBr) 1668, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,35 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 3; 7,38 ... 7,44 (m, N=CH , 3 Aromaten-H); 8,24 ... 8,35 (m, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 15,28 (q, CH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (188,23) Ber. C 70,19 H 6,43 N 14,89 Gef. C 69,63 H 6,41 N 14,83.

4-Methyl-1-(4-nitrophenylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2B-1b) aus je 10 mmol **1B** und 4-Nitrobenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 32%; Schmp. (Ethanol) 176°C. – IR (KBr) 1678, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,28 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 3; 7,91 (s, N=CH); 8,55 (q, $J = 9$ Hz, 4 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 15,10 (q, CH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (233,23) Ber. C 56,64 H 4,76 N 18,02 Gef. C 56,72 H 4,70 N 17,79.

1-(4-Methoxyphenylmethyl)-4-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2B-1c) aus je 10 mmol **1B** und 4-Methoxybenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 42%; Schmp. (Ethanol) 144–146°C. – IR (KBr) 1658,

1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,35 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 3; 3,84 (s, OCH_3); 6,92 (d, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H); 7,32 (s, $\text{N}=\text{CH}$); 8,28 (d, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 15,39 (q, CH_3); 55,39 (q, OCH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218,25) Ber. C 66,03 H 6,47 N 12,84 Gef. C 66,08 H 6,50 N 12,83.

1-(4-Fluorphenylmethyl)-4-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2B-1e) aus je 10 mmol **1B** und 4-Fluorbenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 54%; Schmp. (Ethanol) 189°C. – IR (KBr) 1664, 1603 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,23 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 3; 7,47 (t, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H); 7,79 (s, $\text{N}=\text{CH}$); 8,52 (dd, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 15,26 (q, CH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}$ (206,22) Ber. C 64,06 H 5,38 N 13,59 Gef. C 63,91 H 5,38 N 13,49.

1-(2-Furylmethyl)-4-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2B-2) aus je 10 mmol **1B** und 2-Furancarbaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 56%; Zers.-Schmp. (Ethanol) 175–176°C. – IR (KBr) 1678, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,39 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 3; 6,60 ... 6,66 (m, 1 Furan-H); 7,33 (s, $\text{N}=\text{CH}$); 7,59 (s, 1 Furan-H); 7,89 (d, $J = 3,5$ Hz, 1 Furan-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 15,32 (q, CH_3); 35,48 (d, C-4); 62,49 (t, C-5); 113,23 ... 146,44 (Furan-C und C- α); 186,43 (s, C=O). – $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (178,19) Ber. C 60,66 H 5,66 N 15,72 Gef. C 60,45 H 5,66 N 15,73.

4-Methyl-1-(2-thienylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2B-3) aus je 10 mmol **1B** und 2-Thiophencarbaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 68%; Schmp. (Ethanol) 177–178°C. – IR (KBr) 1665, 1597 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,22 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 3; 7,31 ... 7,41 (m, Thiophen-3-H); 7,82 (d, $J = 3,5$ Hz, Thiophen-4-H); 8,10 (d, $J = 3,5$ Hz, Thiophen-5-H); 8,20 (s, $\text{N}=\text{CH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 15,36 (q, CH_3); weitere siehe Tabelle 5. – $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$ (194,26) Ber. C 55,64 H 5,19 N 14,42 S 16,51 Gef. C 55,51 H 5,37 N 14,36 S 16,99.

5-Methyl-1-phenylmethyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-1a) aus je 10 mmol **1C** und Benzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 85%; Schmp. (Ethanol) 157°C (Lit. (27a) 72°C). – IR (KBr) 1665, 1595 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,68 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,39 ... 7,47 (m, $\text{N}=\text{CH}$, 3 Aromaten-H); 8,29 ... 8,39 (m, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 21,89 (q, CH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (188,23) Ber. C 70,19 H 6,43 N 14,89 Gef. C 70,56 H 6,53 N 14,99.

5-Methyl-1-(4-nitrophenylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-1b) aus je 10 mmol **1C** und 4-Nitrobenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 52%; Schmp. (Ethanol) 208–210°C. – IR (KBr) 1674, 1598 cm^{-1} . –

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,66 (d, *J* = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,89 (s, N=CH); 8,45 (q, *J* = 9 Hz, 4 Aromaten-H). – C₁₁H₁₁N₃O₃ (233,23) Ber. C 56,64 H 4,76 N 18,02 Gef. C 56,77 H 4,75 N 17,91.

1-(4-Chlorphenylmethyl)-5-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-1d) aus je 10 mmol **1C** und 4-Chlorbenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 63%; Schmp. (Ethanol) 137–138°C. – IR (KBr) 1665, 1590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,69 (d, *J* = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,23 ... 7,35 (m, N=CH, 2 Aromaten-H); 8,12 ... 8,25 (m, 2 Aromaten-H). – C₁₁H₁₁ClN₂O (222,67) Ber. C 59,33 H 4,98 N 12,58 Gef. C 59,26 H 4,97 N 12,51.

1-(4-Fluorphenylmethyl)-5-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-1e) aus je 10 mmol **1C** und 4-Fluorbenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 24%; Schmp. (Ethanol) 165–167°C. – IR (KBr) 1662, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,63 (d, *J* = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,49 (t, *J* = 9 Hz, 2 Aromaten-H); 7,88 (s, N=CH); 8,55 (dd, *J* = 9 Hz, 2 Aromaten-H). – ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 21,83 (q, CH₃); weitere siehe Tabelle 5. – C₁₁H₁₁FN₂O (206,22) Ber. C 64,06 H 5,38 N 13,59 Gef. C 63,68 N 5,55 N 13,48.

1-(2,4-Dimethoxyphenylmethyl)-5-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-1f) aus je 10 mmol **1C** und 2,4-Dimethoxybenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 58%; Schmp. (Ethanol) 183–184°C. – IR (KBr) 1660, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,64 (d, *J* = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 2; 3,87 (s, OCH₃); 3,89 (s, OCH₃); 6,40 ... 6,60 (m, 2 Aromaten-H); 7,55 (s, N=CH); 9,19 (d, *J* = 9 Hz, 1 Aromaten-H). – C₁₃H₁₆N₂O₃ (248,28) Ber. C 62,89 H 6,50 N 11,29 Gef. C 62,30 H 6,40 N 11,14.

1-(3-Chlorphenylmethyl)-5-methyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-1g) aus je 10 mmol **1C** und 3-Chlorbenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 56%; Schmp. (Ethanol) 203–204°C. – IR (KBr) 1665, 1598 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,63 (d, *J* = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,63 ... 7,70 (m, 2 Aromaten-H); 7,87 (s, N=CH); 8,24 (t, *J* = 4,5 Hz, 1 Aromaten-H); 8,70 (s, 1 Aromaten-H). – C₁₁H₁₁ClN₂O (222,67) Ber. C 59,33 H 4,98 Cl 15,92 N 12,58 Gef. C 59,35 H 5,03 Cl 15,95 N 12,26.

5-Methyl-1-(2-thienylmethyl)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2C-3) aus je 10 mmol **1C** und 2-Thiophencarbaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 72%; Schmp. (Ethanol) 146–149°C. – IR (KBr) 1658, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,58 (d, *J* = 7 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,16 ... 7,26 (m, Thiophen-3-H); 7,67 ... 7,70 (m, Thiophen-4-H); 7,90 ... 7,96 (m, Thiophen-5-H); 8,14 (s, N=CH). – ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 21,34 (q, CH₃); weitere siehe Tabelle 5. – C₉H₁₀N₂OS (194,26) Ber. C 55,64 H 5,19 N 14,42 S 16,51 Gef. C 55,85 H 5,20 N 14,47 S 16,35.

5-Phenyl-1-phenylmethylen-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-1a) aus je 10 mmol **1D** und Benzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 60%; Schmp. (Ethanol) 175–178°C (Lit. (27) 180°C). – IR (KBr) 1672, 1655, 1585 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 2; 7,03 (s, N=CH); 7,35 ... 7,39 (m, 8 Aromaten-H); 8,16 ... 8,26 (m, 2 Aromaten-H). – ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 38,55 (t, C-4); 72,66 (d, C-5); 126,34 ... 139,54 (Aromaten-C und C-α); 182,38 (s, C=O). – C₁₆H₁₄N₂O (250,29) Ber. C 76,77 H 5,64 N 11,19 Gef. C 76,80 H 5,64 N 11,34.

1-(4-Nitrophenylmethylen)-5-phenyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-1b) aus je 10 mmol **1D** und 4-Nitrobenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 55%; Schmp. (Ethanol) 189–190°C. – IR (KBr) 1690, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 2; 6,91 (s, N=CH); 7,39 ... 7,55 (m, 5 Aromaten-H); 8,32 (q, J = 9 Hz, 4 Aromaten-H). – C₁₆H₁₃N₃O₃ (295,29) Ber. C 65,07 H 4,44 N 14,23 Gef. C 64,69 H 4,37 N 14,07.

1-(4-Chlorphenylmethylen)-5-phenyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-1d) aus je 10 mmol **1D** und 4-Chlorbenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 53%; Schmp. (Ethanol) 190–192°C (Lit. (8) 197–199°C). – IR (KBr) 1687, 1603 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 2; 6,89 (s, N=CH); 7,31 ... 8,19 (m, 9 Aromaten-H). – C₁₆H₁₃ClN₂O (284,73) Ber. C 67,49 H 4,60 Cl 12,45 N 9,84 Gef. C 67,12 H 4,57 Cl 12,37 N 9,73.

1-(3-Chlorphenylmethylen)-5-phenyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-1g) aus je 10 mmol **1D** und 3-Chlorbenzaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 53%; Schmp. (Ethanol) 179–182°C (Lit. (8) 138–140°C). – IR (KBr) 1688, 1670, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 2; 6,88 (s, N=CH); 7,30 ... 8,31 (m, 9 Aromaten-H). – C₁₆H₁₃ClN₂O (284,73) Ber. C 67,49 H 4,60 Cl 12,45 N 9,84 Gef. C 67,19 H 4,61 Cl 12,50 N 9,75.

1-(2-Furylmethylen)-5-phenyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-2) aus je 10 mmol **1D** und 2-Furancarbaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 65%; Zers.-Schmp. (Ethanol) 188–189°C (Lit. (8) 159–161°C). – IR (KBr) 1685, 1605 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 2; 6,61 ... 6,67 (m, 1 Furan-H); 6,99 (s, N=CH); 7,33 ... 7,55 (m, 5 Benzol-H, 1 Furan-H); 7,96 (d, J = 3 Hz, 1 Furan-H). – C₁₄H₁₂N₂O₂ (240,26) Ber. C 69,98 H 5,04 N 11,66 Gef. C 69,83 H 5,00 N 11,64.

5-Phenyl-1-(2-thienylmethylen)-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-3) aus je 10 mmol **1D** und 2-Thiophencarbaldehyd in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 98%; Zers.-Schmp. (Ethanol) 288°C. – IR (KBr) 1690, 1660, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 2; 7,10 ... 7,79 (m, N=CH, 5 Benzol-H, 3 Thiophen-H). – C₁₄H₁₂N₂OS (256,33) Ber. C 65,60 H 4,72 N 10,93 S 12,51 Gef. C 65,62 H 4,96 N 10,92 S 12,63.

1-(2-Methylethyliden)-5-phenyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-4) aus 10 mmol **1D** durch leichtes Erwärmen in 15 ml Aceton. Ausbeute 40%; Schmp. 172–175°C (Lit. (27b) 127°C, hygroskopisch). – IR (KBr) 1665, 1605 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2,10 (s, CH_3); 2,47 (s, CH_3); ABX-System siehe Tabelle 2; 7,33 ... 7,49 (m, 5 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 20,50 (q, CH_3); 22,35 (q, CH_3); 41,80 (t, C-4); 67,26 (d, C-5); 124,65 ... 149,03 (Aromaten-C); 179,27 (s, C=O). – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202,25) Ber. C 71,26 H 6,98 N 13,85 Gef. C 71,30 H 6,96 N 13,92.

1-(2-Carboxy-4-methylbutyliden)-5-phenyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2D-5) aus je 10 mmol **1D** und 4-Oxopentansäure in 10 ml Ethanol (70%) bei Raumtemperatur. Ausbeute 58%; Schmp. (Ethanol) 156°C. – IR (KBr) 1710, 1650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,17 (s, CH_3); 2,28 ... 3,37 (m, 3 CH_2); 4,68 (t, CH); 7,33 ... 7,57 (m, 5 Aromaten-H). – $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (260,29) Ber. C 64,60 H 6,20 N 10,76 Gef. C 64,25 H 6,23 N 10,51.

5,5-Dimethyl-1-phenylmethylen-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2E-1a) aus je 10 mmol **1E** und Benzaldehyd in 15 ml Benzol durch 5 h Rückflußerhitzen am Wasserabscheider nach Zusatz einiger Tropfen Ameisensäure. Ausbeute 58%; Schmp. (Benzol) 142–144°C (Lit. (17) 143–144°C). – IR (KBr) 1655, 1588 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,73 (s, 2 CH_3); 2,67 (s, CH_2); 7,62 ... 7,69 (m, 3 Aromaten-H); 7,95 (s, N=CH); 8,53 ... 8,64 (m, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 27,91 (q, CH_3); weitere siehe Tabelle 4. – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202,25) Ber. C 71,26 H 6,98 N 13,85 Gef. C 70,91 H 6,97 N 13,68.

1-(4-Chlorphenylmethylen)-5,5-dimethyl-3-oxopyrazolidiniumhydroxid, Innersalz (2E-1d) aus je 10 mmol **1E** und 4-Chlorbenzaldehyd in 15 ml Benzol durch 5 h Rückflußerhitzen am Wasserabscheider. Ausbeute 63%; Schmp. (Benzol) 200–202°C (Lit. (8) 203°C). – IR (KBr) 1662, 1580 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,73 (s, 2 CH_3); 2,67 (s, CH_2); 7,71 (d, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H); 7,93 (s, N=CH); 8,54 (d, $J = 9$ Hz, 2 Aromaten-H). – $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ (236,69) Ber. C 60,89 H 5,53 Cl 14,98 N 11,84 Gef. C 60,57 H 5,45 Cl 15,07 N 11,77.

3,4-Diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3a) aus je 10 mmol **2A-1a** und Phenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückflußerhitzen in 63% Ausbeute; Schmp. (Propanol) 174–175°C (Lit. (6c) 183–185°C). – IR (KBr) 1770, 1695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,72 ... 3,50 (m, 2 CH_2); 6,10 (s, C(4)-H); 7,03 ... 7,55 (m, 10 Aromaten-H). – $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (293,32) Ber. C 69,61 H 5,15 N 14,33 Gef. C 69,64 H 5,17 N 14,36.

3-(3,4-Dichlorphenyl)-4-phenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3b) aus je 10 mmol **2A-1a** und 3,4-Dichlorphenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückflußerhitzen in 48% Ausbeute; Schmp. (Acetonitril) 168°C. – IR (KBr) 1775, 1697

cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,73 ... 3,59 (m, 2 CH_2); 6,26 (s, C(4)-H); 7,32 ... 8,02 (m, 8 Aromaten-H). – $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (362,20) Ber. C 56,37 H 3,62 Cl 19,57 N 11,60 Gef. C 55,90 H 3,58 Cl 20,32 N 11,41.

7-Methyl-3,4-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3c) aus je 10 mmol **2B-1a** und Phenylisocyanat in 40 ml Benzol nach 7 h Rückflußerhitzen in 34% Ausbeute; Schmp. (Acetonitril) 176°C. – IR (KBr) 1760, 1690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] für trans-3c (88%) = 1,29 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); 2,81 ... 3,20 (m, C(6)- H_2 , C(7)-H); 5,78 (s, C(4)-H); 7,15 ... 7,50 (m, 10 Aromaten-H); für cis-3c wurde zugeordnet 5,52 (s, C(4)-H). – $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (307,35) Ber. C 70,34 H 5,58 N 13,67 Gef. C 70,18 H 5,52 N 13,67.

4-(4-Fluorphenyl)-7-methyl-3-phenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3d) aus je 10 mmol **2B-1e** und Phenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückflußerhitzen in 26% Ausbeute; Schmp. (Propanol) 162–163°C. – IR (KBr) 1765, 1695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] für trans-3d (95%) = 1,30 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); 2,81 ... 3,19 (m, C(6)- H_2 , C(7)-H); 5,66 (s, C(4)-H); 6,86 ... 7,41 (m, 9 Aromaten-H); für cis-3d wurde zugeordnet 5,44 (s, C(4)-H). – $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_2$ (325,34) Ber. C 66,45 H 4,96 N 12,92 Gef. C 66,57 H 4,99 N 12,88.

4-(2-Furyl)-7-methyl-3-phenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3e) aus je 10 mmol **2B-2** und Phenylisocyanat in 40 ml Benzol nach 7 h Rückflußerhitzen in 21% Ausbeute; Schmp. (Acetonitril) 143–144°C. – IR (KBr) 1770, 1700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] für trans-3e (89%) = 1,26 (d, $J = 7$ Hz, CH_3); 2,48 ... 3,43 (m, C(6)- H_2 , C(7)-H); 5,99 (s, C(4)-H); 6,33 ... 7,56 (m, 3 Furan-H, 5 Benzol-H); für cis-3e wurde zugeordnet 5,73 (s, C(4)-H). – $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (297,31) Ber. C 64,63 H 5,09 N 14,14 Gef. C 64,49 H 5,02 N 14,03.

6-Methyl-3,4-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3f) aus je 10 mmol **2C-1a** und Phenylisocyanat in 40 ml Benzol nach 7 h Rückflußerhitzen in 24% Ausbeute; Schmp. (Propanol) 200°C. – IR (KBr) 1770, 1695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] für cis-3f (85%) = 1,33 (d, $J = 6$ Hz, CH_3); 2,59 ... 2,80 (m, C(7)- H_2); 3,42 ... 3,75 (m, C(6)-H); 5,66 (s, C(4)-H); 7,08 ... 7,51 (m, 10 Aromaten-H); für trans-3f wurde zugeordnet 6,13 (s, C(4)-H). – $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (307,35) Ber. C 70,34 H 5,58 N 13,67 Gef. C 70,06 H 5,52 N 13,69.

3-(2-Cyanophenyl)-6-methyl-4-phenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3g) aus je 10 mmol **2C-1a** und 2-Isocyanatobenzonitril in 40 ml Benzol nach 7 h Rückflußerhitzen in 46% Ausbeute; Schmp. 162–164°C. – IR (KBr) 2240, 1790, 1705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,13 (d, $J = 6$ Hz, CH_3); 2,67 ... 2,84 (m, C(7)- H_2); 3,56 ... 3,89 (m, C(6)-H); 5,96 (s, C(4)-H); 7,14 ... 7,65 (m, 9 Aromaten-H). – $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (332,36) Ber. C 68,66 H 4,85 N 16,86 Gef. C 68,29 H 4,84 N 16,86.

3-(3-Chlorphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3h) aus je 10 mmol **2D-1a** und 3-Chlorphenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückfluß-erhitzen. SC-Trennung (Kieselgel Woelm 100–200 Akt. I; Elution mit Benzol/Dichlormethan) ergab:

- 24% cis-3h, Schmp. (Dichlormethan/Petrolether) 179°C. – IR (KBr) 1790, 1690 cm⁻¹.
– ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2,90 ... 3,03 (m, C(7)-H₂); 4,61 (dd, J = 11 Hz, C(6)-H); 5,73 (s, C(4)-H); 7,02 ... 7,43 (m, 14 Aromaten-H).
 - 18% trans-3h, Schmp. (Dichlormethan/Petrolether) 174–175°C. – IR (KBr) 1783, 1702 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2,95 (d, J = 9 Hz, C(7)-H₂); 3,91 (dd, J = 9–10 Hz, C(6)-H); 6,00 (s, C(4)-H); 7,03 ... 7,46 (m, 14 Aromaten-H).
- C₂₃H₁₈ClN₃O₂ (403,85) Ber. C 68,40 H 4,49 Cl 8,78 N 10,41 Gef. (Diastereomeren-gemisch) C 68,50 H 4,49 Cl 8,78 N 10,44.

3-(4-Chlorphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3i) aus je 10 mmol **2D-1a** und 4-Chlorphenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückfluß-erhitzen in 22% Ausbeute; Schmp. (Propanol) 176–177°C. – IR (KBr) 1780, 1690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] für trans-3i (92%) = 2,94 (d, J = 9 Hz, C(7)-H₂); 3,93 (dd, J = 9–10 Hz, C(6)-H); 5,99 (s, C(4)-H); 7,07 ... 7,44 (m, 14 Aromaten-H); für cis-3i wurde zugeordnet 5,77 (s, C(4)-H). – C₂₃H₁₈ClN₃O₂ (403,85) Ber. C 68,40 H 4,49 N 10,41 Gef. C 68,28 H 4,50 N 10,32.

3-(2-Cyanophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3j) aus je 10 mmol **2D-1a** und 2-Isocyanatobenzonitril in 40 ml Benzol nach 7 h Rückflußerhitzen in 38% Ausbeute; Schmp. (Propanol) 165–166°C. – IR (KBr) 2230, 1775, 1705 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,14 (d, J = 10 Hz, C(7)-H₂); 4,49 (dd, J = 11 Hz, C(6)-H); 6,31 (s, C(4)-H); 7,10 ... 7,84 (m, 14 Aromaten-H). – C₂₄H₁₈N₄O₂ (394,42) Ber. C 73,08 H 4,60 N 14,21 Gef. C 73,07 H 4,73 N 14,04.

4,6-Diphenyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3k) aus je 10 mmol **2D-1a** und 3-Trifluormethylphenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückflußerhitzen. SC-Trennung (Kieselgel Woelm 100–200 Akt. I; Elution mit Benzol/Tetrachlormethan) ergab:

- 30% cis-3k, Schmp. (Dichlormethan/Petrolether) 184°C. – IR (KBr) 1765, 1692 cm⁻¹.
– ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2,92 ... 3,04 (m, C(7)-H₂); 4,67 (dd, J = 11 Hz, C(6)-H); 5,80 (s, C(4)-H); 7,13 ... 7,62 (m, 14 Aromaten-H).
 - 17% trans-3k, Schmp. (Dichlormethan/Petrolether) 152°C und 178°C nach Wieder-erstarren bei 165°C. – IR (KBr) 1780, 1702 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2,98 (d, J = 9 Hz, C(7)-H₂); 3,96 (dd, J = 9–10 Hz, C(6)-H); 6,04 (s, C(4)-H); 7,10 ... 7,62 (m, 14 Aromaten-H).
- C₂₄H₁₈F₃N₃O₂ (437,41) Ber. C 65,90 H 4,15 N 9,61 Gef. C 65,52 H 4,15 N 9,64.

4,4-Dimethyl-3,6-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3l) aus je 10 mmol **2D-1a** und Phenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückflußerhitzen in 44%

Ausbeute; Schmp. (Acetonitril) 161–163°C. – IR (KBr) 1790, 1690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,20 (s, CH_3); 1,37 (s, CH_3); 2,95 ... 3,07 (m, C(7)- H_2); 4,67 (dd, $J = 10$ Hz, C(6)- H); 7,22 ... 7,63 (m, 10 Aromaten- H). – $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (321,37) Ber. C 71,00 H 5,96 N 13,08 Gef. C 71,01 H 5,95 N 13,16.

6,6-Dimethyl-3,4-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3m) aus je 10 mmol **2E-1a** und Phenylisocyanat in 40 ml Benzol nach 7 h Rückflußerhitzen in 31% Ausbeute; Schmp. (Ethanol) 147–149°C. – IR (KBr) 1790, 1705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,31 (s, CH_3); 1,33 (s, CH_3); AB-System ($\delta_A = 2,39$, $\delta_B = 2,80$, $J = 16$ Hz, C(7)- H_2); 5,79 (s, C(4)- H); 6,94 ... 7,42 (m, 10 Aromaten- H). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,29 (s, CH_3); 1,34 (s, CH_3); AB-System ($\delta_A = 2,46$, $\delta_B = 2,87$, $J = 16$ Hz, C(7)- H_2); 6,53 (s, C(4)- H); 6,97 ... 7,61 (m, 10 Aromaten- H). – $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (321,37) Ber. C 71,00 H 5,96 N 13,08 Gef. C 71,04 H 5,90 N 13,06.

4-(4-Chlorphenyl)-6,6-dimethyl-3-phenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]octan-2,8-dion (3n) aus je 10 mmol **2E-1d** und Phenylisocyanat in 40 ml Chloroform nach 7 h Rückflußerhitzen in 35% Ausbeute; Schmp. (Ethanol) 161–162°C. – IR (KBr) 1780, 1710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,32 (s, CH_3); 1,34 (s, CH_3); AB-System ($\delta_A = 2,44$, $\delta_B = 2,84$, $J = 16$ Hz, C(7)- H_2); 5,86 (s, C(4)- H); 7,11 ... 7,37 (m, 9 Aromaten- H). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1,30 (s, CH_3); 1,34 (s, CH_3); AB-System ($\delta_A = 2,48$, $\delta_B = 2,89$, $J = 16$ Hz, C(7)- H_2); 6,57 (s, C(4)- H); 7,06 ... 7,60 (m, 9 Aromaten- H). – $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (355,81) Ber. C 64,13 H 5,10 Cl 9,96 N 11,81 Gef. C 63,92 H 5,10 Cl 9,99 N 11,73.

3,3-Diethyl-8-methyl-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octan-2,4,6-trion (4C): Zu einer Lösung von 20 mmol **1C** und 40 mmol Triethylamin (TEA) in 30 ml Dioxan tropfte man (unter Rühren und Kühlen mit Wasser) 20 mmol Diethylmalonsäuredichlorid in 10 ml Dioxan, rührte noch je 1 h bei Raumtemperatur und bei 90°C weiter, entfernte nach dem Abkühlen das gebildete TEA-HCl und brachte i. Vak. zur Trockne. Das verbleibende gelbliche Öl wurde durch Anreiben mit Ether zur Kristallisation gebracht und aus Ethanol und Ether umkristallisiert; Ausbeute 32%. Schmp. 95–96°C (Lit. (23) 96–98°C). – IR (KBr) 1792, 1730, 1710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,45 (d, $J = 7,5$ Hz, C(8)- CH_3); 1,73 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); ABX-System siehe Tabelle 6. – $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{H}_2\text{O}_3$ (224,26) Ber. C 58,91 H 7,19 N 12,49 Gef. C 58,49 H 7,48 N 12,37.

3,3-Diethyl-8-phenyl-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octan-2,4,6-trion (4D) wie vorstehend bei **4D** aus **1D** in 34% Ausbeute; Schmp. (Ethanol/Ether) 105–106°C. – IR (KBr) 1800, 1740, 1725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,78 ... 1,01 (m, 2 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,77 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); ABX-System siehe Tabelle 6; 7,33 ... 7,48 (m, 5 Aromaten- H). – $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (286,32) Ber. C 67,12 H 6,34 N 9,79 Gef. C 67,06 H 6,26 N 9,67.

2-Methylpyrazolo[1,2-b]phthalazin-1,5,10-trion (5B) wie vorstehend bei **4D** aus **1B** und Phthalsäuredichlorid, jedoch ohne anschließendes Erhitzen in 61% Ausbeute; Schmp. (Acetonitril) 196–197°C. – IR (KBr) 1790, 1695, 1650 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1,51 (d, J = 7,5 Hz, CH₃); ABX-System siehe Tabelle 6; 7,69 ... 7,91 (m, 2 Aromaten-H); 8,14 ... 8,32 (m, 2 Aromaten-H). – C₁₂H₁₀N₂O₃ (230,22) Ber. C 62,60 H 4,38 N 12,17 Gef. C 62,55 H 4,38 N 12,14.

3-Phenylpyrazolo[1,2-b]phthalazin-1,5,10-trion (5D) wie vorstehend bei **4D** aus **1D** und Phthalsäuredichlorid, durch anschließendes Erhitzen auf 80°C in 53% Ausbeute; Schmp. (Acetonitril) 190–192°C. – IR (KBr) 1795, 1650, 1640 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = ABX-System siehe Tabelle 6; 7,30 ... 7,47 (m, 5 Aromaten-H); 7,89 ... 8,35 (m, 4 Aromaten-H). – C₁₇H₁₂N₂O₃ (292,29) Ber. C 69,85 H 4,14 N 9,59 Gef. C 69,27 H 4,02 N 9,61.

Anmerkungen und Literatur

- (1) Dazu siehe H. Stetter und K. Findeisen, Chem. Ber. **98** (1965) 3228; H. Dorn und A. Otto, Chem. Ber. **101** (1968) 3287 und dort zitierte Literatur, diese ergänzt durch E. Muckermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42** (1909) 3449; W. O. Godfredsen und S. Vangedal, Acta Chem. Scand. **9** (1955) 1498.
- (2) Zum Ausdruck „mesomeriestabilisiert“: H. Dorn und A. Otto, Chem. Ber. **103** (1970) 2505.
- (3) Überblick: R. Grashey, Azomethine Imines in: 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, hrsg. v. A. Padwa, Wiley & Sons, New York 1984, Band 1, S. 733–817, hier Pyrazolinium Derivatives (S. 796–797). Zu berichtigen ist eine Bemerkung auf S. 735: Godfredsen und Vangedal haben nicht 1955 die ersten derartigen Betaine *erhalten*, sondern in ihrer *Struktur erkannt*; erhalten hatte sie als erster Muckermann (beide Literaturangaben unter (1)).
- (4) Die unsubstituierte Verbindung wurde nach unserer Kenntnis nicht beschrieben.
- (5) Für *Heteroallene* wurde früher und wird auch heute noch öfters der Begriff *Heterokumulene* gebraucht. Man muß jedoch beachten, daß der Klassenname *Cumulene* nach den IUPAC-Regeln nur auf Systeme mit drei oder mehreren kumulierten Doppelbindungen angewandt werden soll: Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Deutsche Ausgabe, Band 1, S. 21, Anmerkung 24, Verlag Chemie, Weinheim ab 1975.
- (6) H. Dorn und A. Otto: a) Angew. Chem. **80** (1968) 196; b) zitiert unter (1); c) Z. Chem. **12** (1972) 175.
- (7) siehe H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 155, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- (8) M. B. Devani, U. S. Pathak und J. N. Sane, Indian J. Chem. **7** (1969) 1198.
- (9) S. Kulpe, Z. Chem. **20** (1980) 377.
- (10) M. Siegmund, K.-D. Schleinitz, J. Menz und G. Geißler, Z. Chem. **21** (1981) 188.
- (11) A. Melhorn und J. Fabian, J. Prakt. Chem. **326** (1984) 303.
- (12) M. Siegmund, M. v. Löwis of Menar, G. Geißler und J. Menz, J. Prakt. Chem. **327** (1985) 183.
- (13) G. Geißler, M. Hippus und G. Tomaschewski, J. Prakt. Chem. **324** (1982) 903.
- (14) R. Radeaglia und H. Dorn, Z. Chem. **22** (1982) 313.
- (15) H. Dorn und R. Ozegowski, J. Prakt. Chem. **319** (1977) 177.
- (16) A. Ault und G. O. Dudek, Protonen-Resonanz-Spektroskopie, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1978.
- (17) M. Schulz und G. West, J. Prakt. Chem. **315** (1973) 711.

- (18) G. Geißler, K. Augermüller, I. Behning, S. Fürneisen, W. Fust, M. Hippius, B. Müller, G. Schauer, H. Slezak und G. Tomaschewski, *Z. Chem.* **21** (1981) 356.
- (19) L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 72, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1980.
- (20) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 189, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- (21) Wir ziehen diese Nomenklatur nach dem Prinzip der verbrückten Systeme (IUPAC-Regeln) vor. Dorn und Otto (6b) (6c) trafen die Benennung auf der Basis des 1H,5H-Pyrazolo[1,2-a]-s-triazols, in den Chemical Abstracts (22) wird das Cycloaddukt aus **1A-4** mit Phenylisocyanat als Dihydro-3,3-dimethyl-2-phenyl-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-s-triazol-1,7(6H)-dion registriert.
- (22) Chem. Abstr. Formelregister **66–75** (1967–1971) C₁₃H₁₅N₃O₂, bezogen auf Reg.-Nr. 19948-52-8, in Referat Chem. Abstr. **69** (1968) 86898h.
- (23) G. Zinner und D. Böse, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **303** (1970) 218.
- (24) H. Dorn und A. Zubek, *Z. Chem.* **7** (1967) 150.
- (25) T. Lieser und K. Kemmner, *Chem. Ber.* **84** (1951) 10.
- (26) H. Stettner und K. Findeisen, unter (1).
- (27) E. Muckermann: a) unter (1); b) *J. Prakt. Chem.* **83** (1911) 513. Zur Struktur: W. O. Godtfredsen und S. Vangedal, unter (1).
- (28) M. Schulz, G. West, U. Müller und D. Henke, *J. Prakt. Chem.* **318** (1976) 946.